

(5)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-234987

(43)公開日 平成5年(1993)9月10日

(51)Int.Cl.⁶
H 01 L 21/312
21/90

識別記号 庁内整理番号
A 8518-4M
S 7735-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全3頁)

(21)出願番号	特願平4-36286
(22)出願日	平成4年(1992)2月24日

(71)出願人 000005223
富士通株式会社
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
(72)発明者 工藤 寛
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内
(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外2名)

(54)【発明の名称】 フッ素樹脂膜の形成方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、フッ素樹脂膜の形成方法に関し、
プラズマ重合法で基板上に直接形成した膜の耐熱性及び
誘電率を向上させることができる方法の提供を目的とする。

【構成】 形成したフッ素樹脂膜に混入炭素ラジカル又
はイオンとの化学反応に有効なイオンを注入する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 減圧した反応容器内に一般式C_kF_mH_n（式中のk=1~6, m=1~14, n=0~12）で示される化合物、又はこの化合物と水素ガスとを導入し、電圧の印加によりプラズマ放電を発生させて基板上にフッ素樹脂膜を形成する方法において、フッ素樹脂膜の形成後、該フッ素樹脂膜に混入している炭素ラジカル又はイオンとの化学反応に有効なイオンを注入することを特徴とするフッ素樹脂膜の形成方法。

【請求項2】 フッ素樹脂膜に注入する前記イオンがB₂イオンである、請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記イオンの注入量が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 以上である、請求項1又は2記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フッ素樹脂膜の形成方法に関する。より詳しく言えば、本発明は、半導体装置の絶縁膜あるいはマルチチップモジュールの多層配線部分の絶縁膜として有望視されているプラズマ重合によるフッ素樹脂膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 フッ素樹脂は、他の有機樹脂と比べて耐熱性、電気的特性（高抵抗、低誘電率）、耐薬品性等に優れていることから、工業的に有用な材料である。そのため、エレクトロニクス産業においては絶縁膜としての利用が考えられている。

【0003】 フッ素樹脂の合成方法としては、懸濁重合法や乳化重合法が広く知られている。ところが、これらの重合法で合成された樹脂からエレクトロニクス産業で使用される絶縁膜を形成するためには、手間のかかる多数の工程を経て基板上に樹脂膜を塗布しなくてはならない。

【0004】 それに対して、プラズマ重合法は、膜厚が数nmから数μm程度までの薄膜を固体表面上に直接形成することができる。このことから、最近では、一般式C_kF_mH_n（式中のk=1~6, m=1~14, n=0~12）で示される化合物を原料としてプラズマ重合法により基板上に形成されたフッ素樹脂の薄膜を、半導体装置の絶縁膜やマルチチップモジュールの多層配線部分の絶縁膜に用いることが提案されている。

【0005】これまでのプラズマ重合法によるフッ素樹脂膜は、減圧下の反応容器内に上述の如き原料化合物、又は原料化合物と水素ガスとを導入し、電圧を印加してプラズマ放電を発生させることによって基板上に形成されていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 フッ素樹脂は一般に耐熱性、電気的特性、耐薬品性等が優れてはいるものの、プラズマ重合法で合成したフッ素樹脂は、以前から行わってきた懸濁重合法や乳化重合法により合成したフッ素

樹脂よりも耐熱性及び誘電率の点では劣っている。

【0007】 その理由は、プラズマ重合法により形成されたフッ素樹脂膜中には原料化合物に由来する炭素のラジカルやイオンが多く含まれていて、これらが、化学的に不安定であることから大気中において容易に酸化されてしまうからである。酸化によって生成したカルボニル（CO）基は、加熱によって分解されやすいためフッ素樹脂膜の耐熱性を低下させる原因となり、またその双極子モーメントのためフッ素樹脂膜の誘電率を上昇させる原因となる。

【0008】 従って、プラズマ重合法で合成したフッ素樹脂膜をエレクトロニクス産業において絶縁膜として利用するためには、膜中に残留している炭素ラジカルやイオンの量を低減して膜特性の向上を図ることが不可欠である。

【0009】 こうしたことから、本発明は、プラズマ重合法によるフッ素樹脂膜の形成において、形成した膜の耐熱性及び誘電率を向上させることができる方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】 本発明のフッ素樹脂膜の形成方法は、減圧した反応容器内に一般式C_kF_mH_n（式中のk=1~6, m=1~14, n=0~12）で示される化合物、又はこの化合物と水素ガスとを導入し、電圧の印加によりプラズマ放電を発生させて基板上にフッ素樹脂膜を形成する方法において、フッ素樹脂膜の形成後、該フッ素樹脂膜に混入している炭素ラジカル又はイオンとの化学反応に有効なイオンをこの膜に注入することを特徴とする。

【0010】 本発明の方法は、反応容器でプラズマ重合によりフッ素樹脂膜を形成後、その膜を形成した基板を、好ましくは混入炭素ラジカルやイオンの酸化を避けるため非酸化条件下で、イオン注入装置内に移し、そして適当なイオン種をフッ素樹脂膜へ注入することによって都合よく実施することができる。

【0011】 フッ素樹脂膜に混入している炭素のラジカルやイオンとの化学反応に有効なイオンの代表例は、BF₂イオンである。膜中に注入されたBF₂イオンはBとFとに解離して、Fが不安定な炭素ラジカルやイオンと化学結合を形成し、そのため膜中に残留する炭素のラジカルやイオンの量を減少させることができる。BF₂以外に本発明の方法において使用するのに適したイオン種の例として、Fイオン等を挙げることができる。

【0012】 膜へのイオンの注入量が多くなるほど、その膜の耐熱性及び誘電率が向上する。一般には、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 以上のイオンを注入すべきであり、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 以上のイオンを注入するのがより好ましい。イオン注入量が増加するに従ってそのために必要な操作時間が極端に長くなることから、注入量の実用的な上限は $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 程度であると考えられる。

【0014】

【作用】プラズマ重合法で形成したフッ素樹脂膜への混入炭素ラジカルあるいはイオンとの化学反応に有効なイオンの注入は、膜中の炭素ラジカルあるいはイオンとの化学結合の形成によって膜中の残留炭素ラジカルやイオンの量を低下させ、その結果としてその膜の耐熱性及び誘電率を向上させる。

【0015】

【実施例】次に、実施例により本発明を更に説明する。

【0016】プラズマ重合法装置の反応容器内にシリコン基板を入れ、フッ素樹脂の成膜を行った（膜厚0.5μm）。この時の成膜条件は以下の通りであった。

原料ガス テトラフルオロエチレン (C₂F₄)

ガス流量 300 sccm

反応容器圧力 0.4 Torr

高周波電力 300 W

印加周波数 13.56 MHz

成膜時間 1分

【0017】成膜後、基板をイオン注入装置に移し、そしてフッ素樹脂膜へ加速電圧100 keVでBF₂イオンを注入した。イオンの注入量は、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ と $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ の二通りとした。

【0018】次いで、これらのイオン注入したフッ素樹脂膜を大気中に放置しておいてから熱重量分析を行った。得られた熱重量分析曲線を図1に示す。この図には、比較のために、イオン注入を行わなかったプラズマ*

*重合フッ素樹脂膜及び懸濁重合法によるフッ素樹脂の熱重量分析曲線も示されている。なお、懸濁重合のものは粉末で測定したものである。

【0019】図1から明らかなように、プラズマ重合法で基板上に直接形成されたフッ素樹脂膜は、懸濁重合法の樹脂から形成された膜に比べて耐熱性が不足するが、成膜後にBF₂イオンを注入した膜に関しては、イオン注入量が増加するに従って膜の耐熱性が向上している。

【0020】上述の熱重量分析を行った四種類のフッ素樹脂について、誘電率(1 MHz)を測定した。懸濁重合法のフッ素樹脂粉末の誘電率は2.2、それに対してプラズマ重合法によるフッ素樹脂膜の誘電率は3.5であったが、この膜に $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 及び $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ のBF₂イオン注入を行うと、誘電率はそれぞれ3.0及び2.6に改善された。

【0021】

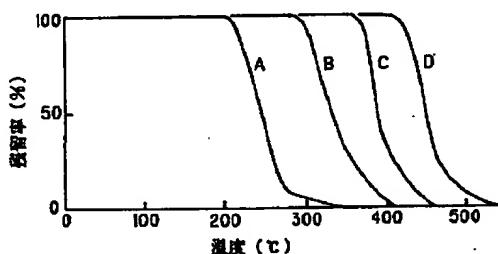
【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、プラズマ重合法で形成されたフッ素樹脂膜に混入している炭素ラジカルやイオンの量を低減することができるのでは、フッ素樹脂膜の耐熱性や誘電率特性を格段に向上させることができる。従って、本発明の方法によって形成したプラズマ重合法によるフッ素樹脂膜は、半導体装置の絶縁膜やマルチチップモジュールの多層配線部分の絶縁膜として用いることが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】各種のフッ素樹脂膜の熱重量分析の結果を示すグラフである。

【図1】

各種フッ素樹脂膜の熱重量分析図



A…プラズマ重合による膜、イオン注入なし
B…プラズマ重合による膜、BF₂イオン $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$
C…プラズマ重合による膜、BF₂イオン $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$
D…懸濁重合樹脂（粉末）